

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-039399
 (43)Date of publication of application : 20.02.1991

(51)Int.CI.

C10M163/00
 //C10M163/00
 C10M137:02
 C10M137:04
 C10M137:08
 C10M133:06
 C10M133:08
 C10M133:12
 C10M129:42
 C10M159:24
 C10M133:16)
 C10N 10:04
 C10N 30:06
 C10N 40:04
 C10N 40:08

(21)Application number : 01-174258

(71)Applicant : TONEN CORP
 TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 07.07.1989

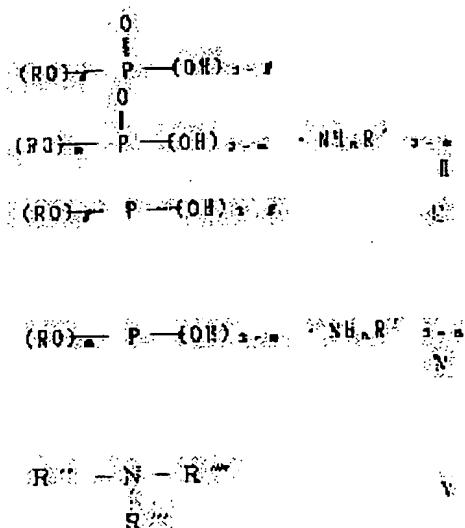
(72)Inventor : YAMAZAKI AKIRA
 YOSHIDA SETSUO
 YOSHIOKA TATSUO
 KAWAMICHI ISAMU
 SAKAKIBARA TADAMORI

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject lubricating oil composition showing excellent characteristics against variation with time and temperature change by blending a base oil with a phosphoric or phosphorous ester (salt), an alkylamine compound, a perbasic magnesium sulfonat, etc.

CONSTITUTION: With a base oil, (A) one or more selected from a phosphoric or phosphorous ester represented by formulae I-IV (I is 1-3; m and n are 1 and 2; R and R' are 4-30C alkyl and alkyl-substituted aryl) and amine salts thereof, (B) an alkylamine compound expressed by formula V (R'', R''' and R'''' are H, 1-30C alkyl, aryl, alkyl-substituted aryl or alkanol), (C) an aliphatic dicarboxylic acid compound, (D) succinimide and (E) a perbasic magnesium sulfonate or a perbasic calcium sulfonate are blended, thus obtaining the objective composition. The resultant composition can be used as an automatic transmission oil, a wet type brake oil, of an automobile, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-39399

⑤Int. Cl.⁵
 C 10 M 163/00

識別記号 庁内整理番号
 8217-4H※

⑥公開 平成3年(1991)2月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑦発明の名称 潤滑油組成物

⑧特 願 平1-174258
 ⑨出 願 平1(1989)7月7日

⑩発明者 山崎 明 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
 ⑪発明者 吉田 節夫 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑫発明者 吉岡 達夫 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑬発明者 川路 勇 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
 ⑭出願人 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
 ⑮出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 ⑯代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

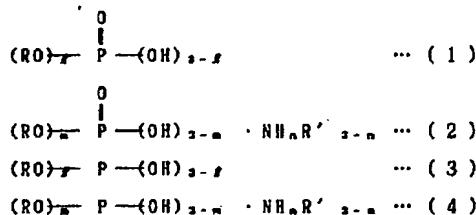
明細書

1. 発明の名称

潤滑油組成物

2. 特許請求の範囲

1. 基油に、下記(i), (ii), (iii), (iv)および(v)、または(i), (ii), (iv)および(v)：
 (i) 下記一般式(1), (2), (3)および(4)、



(上式中、 ℓ は1～3の整数を表し、 m および n はそれぞれ1または2の整数を表し、 R および R' は同一であっても相異っていてもよく、それぞれ C_1 ～ C_{20} のアルキル基、アリール基またはアルキル置換アリール基を表す)

で示されるリン酸エステル、亜リン酸エステルおよびそれらのアミン塩から選ばれる少なくとも1種：

(ii) 下記一般式(5)、



(上式中、 R'' , R''' , R'''' は水素原子、 C_1 ～ C_{20} のアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基またはアルカノール基を表す)

で示されるアルキルアミン化合物：

(iii) 脂肪族ジカルボン酸化合物：

(iv) コハク酸イミド；

(v) 過塩基性マグネシウムもしくはカルシウムスルホネット；

を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は潤滑油組成物、更に詳しくは自動変速機や湿式ブレーキオイルなどに供する、特に自動車の自動変速機に供する潤滑油組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、自動車の自動変速機用潤滑油（以下、ATFともいう）として2つのタイプのものが使用されている。

1つは油中に摩擦調整剤（以下、FMともいう）を配合しているATFでGM社のデクスロンⅡ規格を満足する油に代表されるものである。他のものは、油中にFMを含んでいないATFで、フォード社のM2C 33F（タイプF）規格を満足する油に代表されるものである。

前記したタイプFのATFは、FMを使用していないのでシフト時に変速ショックが大きく、自動車の乗心地を悪化させるという欠点がある。

また、前記したデクスロンⅡ型のATFはFMを使用しているので、シフト時の変速ショックがほとんど無いか、あっても小さい特徴を有するが、この特性が持続できるのはATFが新油に近い状態の時であり、油が熱や酸化などにより劣化していくとFMが消耗されてしまうために変速ショックが大きくなる。

いる。さらに、特開昭63-180000号には不飽和脂肪酸とアルカノールアミンとの縮合生成物からなるFMが提案され、特開昭63-66299号には脂肪酸とジアルカノールアミンの反応生成物と脂肪酸もしくは油脂との組合せからなるFMが提案され、また特開昭62-84190号にはマグネシウムスルホネートを金属清浄剤として基油に配合することが提案されている。

これらの提案を含めて、長期間に亘り、変速ショックを発生させない、安定した自動車の自動変速機用潤滑油を得ることが検討されているが、十分に満足すべき潤滑油を得るために未だ改良の余地がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、自動車用自動変速機（オートマチックトランスマッision）のシフト時に変速ショックを極力抑制するためには、自動変速機用潤滑油（ATF）に使用される種々の添加剤のうち、摩擦調整剤（FM）の選択とその使用量をコントロ

一方、一般的にATFの油温が低い場合、例えば走行を始めて間もない時とか、寒冷地での走行時等においてはATFが新油であっても変速ショックが大きい。この種の変速ショックの抑制という観点から種々の提案がなされており、例えば特開昭60-173097号には、基油に対して、

(A) 3価及び5価のリン酸エステルまたはそのアミン塩、および、

(B) ソルビタン脂肪酸エステル、バーム核油脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸（なお、前二者は高級脂肪酸のグリセリンエステル、即ち油脂が主成分のものである。）、油脂と脂肪酸の混合物、ポリアルキレンポリアミンと脂肪酸（または酸化鉛油）との反応生成物、からなる群から選ばれる1種の化合物

を含有させてなる潤滑油組成物が提案されている。また、特開昭63-254196号には、特定の基油に対して、FMとして、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸エステルアミン塩、カルボン酸、カルボン酸アミド等を配合することが提案されて

ールすることが重要であるという観点から、鋭意検討を進めた。

ATF中のFMが使用中に徐々に消耗されて変速ショックが出るようになると対しては、当初よりFMを多量に添加しておけば良いと思われるが、FMを入れすぎると摩擦係数が小さくなりクラッチの接続時に滑りが多くなってシフト時間が長くなり、レスポンスの悪化による間のび感やエンジンの空ぶきが生じるため好ましくない。従ってFMの消耗による変速ショックの問題に対しても、高温作動下において消耗しにくい、別言すれば熱や酸化に対する安定性の優れたFMを選択することが重要である。

また、ATF油温が比較的低い時の変速ショックの問題に対しては、温度変化に対する摩擦係数の変化の小さいATFを用いることが重要である。

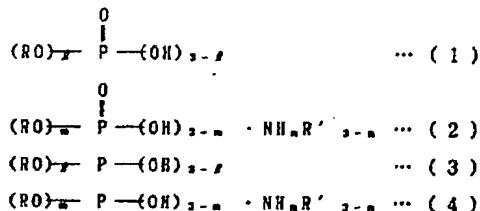
本発明者らは、以上のことを念頭に入れて、低温で吸着活性の強い、即ちより低温サイドで摩擦特性を改善する1~2種類のFMと、高温で吸着活性の強い、即ちより高温サイドで摩擦特性を改

善する 1 種類の FM の合計 2 ~ 3 種類の FM を組合わせ、さらには特定の無灰分散剤および金属清浄剤を組合わせることによって、経時変化及び温度変化に対して優れた特性を発現する A T F を得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、上記課題を解決するため、基油に、下記 (i), (ii), (iii), (iv) および (v)、または (i), (iii), (iv) および (v) :

(i) 下記一般式(1), (2), (3)および(4)、



(上式中、 ℓ は 1 ~ 3 の整数を表し、 m および n はそれぞれ 1 または 2 の整数を表し、 R および R'

は同一であっても相異っていてもよく、それぞれ C_1 ~ C_6 のアルキル基、アリール基またはアルキル置換アリール基を表す)

で示されるリン酸エステル、亜リン酸エステルおよびそれらのアミン塩から選ばれる少なくとも一種；

(ii) 下記一般式(5)、



(上式中、 R'' 、 R''' 、 R'''' は水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基またはアルカノール基を表す)

で示されるアルキルアミン化合物：

(iii) 脂肪族ジカルボン酸化合物:

(iv) コハク酸イミド；

(v) 過塩基性マグネシウムもしくはカルシウムスルホネット；

を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物が提供される。

本発明の潤滑油組成物を構成する前記第1の

F M (i 成分) は、前記一般式 (1), (2), (3)
 および (4) で示されるリン酸エステル、亜リン
 酸エステルおよびそれらのアミン塩から選ばれる
 少なくとも 1 種で、この F M は低温側で強い吸着
 活性 (摩擦を生じる摩擦面へ吸着して両者間の摩
 擦係数を下げる特性) を示すものである。この種
 の具体的な化合物としては、例えば、R がブチル、
 ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル、ミリス
 チル、パルミチル、ステアリル、オレイル、フェ
 ニル、クレジル等であるモノ (R) ホスフェート、
 ジ (R) ホスフェート、トリ (R) ホスフェート
 等のリン酸エステル類；モノ (R) ホスファイト、
 ジ (R) ホスファイト、トリ (R) ホスファイト
 等の亜リン酸エステル類；R が前記したもので、
 かつ R' が前記したもののうちフェニル、クレジ
 ル (アリール基) を除いたものであるジ (R) ホ
 スフェート・モノ (R') アミン塩、モノ (R)
 ホスフェート・ジ (R') アミン塩等のリン酸エ
 斯テルアミン塩；モノ (R) ホスファイトアミン
 塩等の亜リン酸エステルアミン塩等がある。

次に、本発明の潤滑油組成物を構成する第2のFM(II成分)は、前記一般式(5)で示されるアルキルアミン化合物からなるもので、このFM(II)成分も低温側で強い吸着活性(摩擦を生じる摩擦面へ吸着して、両者間の摩擦係数を下げる特性)を示すものである。式(5)においてR'', R''', R''''のうち2種又は3種が同一であっても、全く異なっていても良い。R'', R''', R''''を例示すると、C₁~C₃アルキル基、アルキル置換アリール基、エタノール基、プロパノール基などのアルカノール基などがある。ただし、油に対する溶解性の観点から少なくとも1種類はC₁以上の鎖長を有するアルキル基、アルキル置換アリール基であることが望ましい。前記(II)成分の具体的な化合物としては、次のようなものが例示される。

(1) モノアミン類

例えば、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、ステアリ

ルアミン、などが例示される。

(口) ジアミン類

例えば、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジオクタデシルアミン、ジステアリルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、バルミチル・モノプロパンオールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパンオールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパンオールアミンなどが例示される。

(ハ) トリアミン類

例えば、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシリルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリオクタデシルアミン、トリオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパンノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシリル・モノプロパンノールアミン、ジブチル・モノプロパンノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジブロ

パノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンなどが例示される。

次に、本発明の潤滑油組成物を構成する第3のFM(Ⅲ)成分は、脂肪族ジカルボン酸化合物で、このFM成分は高温側で強い吸着活性を示すものである。この種の具体的な化合物としては、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカソニ酸(ブチル酸)、ドデカソニ酸、テトラデカソニ酸、オクタデカソニ酸、アイコサンニ酸、トリアコンタンニ酸などや、これらのジカルボン酸もしくはその無水物とジェチレングリコールやチオジエチレングリコールもしくはモノアルキレングリコールとのエステル化反応生成物がある。

本発明の潤滑油組成物に占めるF M [(I)+(II)+(III)または(I)+(III)]の添加量

は、0.01～2.0 wt%、好ましくは0.05～1.0 wt%配合される。0.01wt%未満ではFMとしての効果が不足し、変速ショックが生じることになり、2.0 wt%を超えると前述したようにFMの入れすぎによりクラッチの接続時に滑りが多くなるので好ましくない。

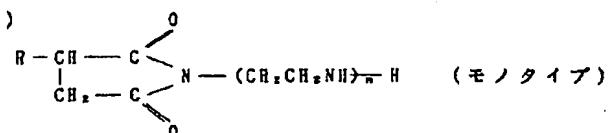
また、本発明の潤滑油組成物において、前記 FM [(i) + (ii)] 成分と FM (iii) 成分の混合割合は 10 : 90 ~ 90 : 10 重量% の広い範囲で効果を示すが、25 : 75 ~ 75 : 25 重量% の割合で使用するのが効果的である。さらに、前記 FM (i) 成分と FM (ii) 成分の混合割合は 10 : 90 ~ 90 : 10 重量% の広い範囲で効果を示すが、25 : 75 ~ 75 : 25 重量% の割合で使用するのが効果的である。一方、FM (i) 成分と FM (iii) 成分の場合、その混合割合は、20 : 80 ~ 80 : 20 重量% の広い範囲で効果を示すが、40 : 60 ~ 60 : 40 重量% の割合で使用するのが最も効果的である。

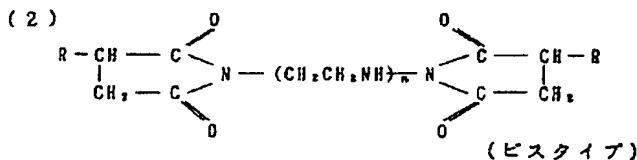
次に、本発明の特徴である特定の無灰分散剤の配合について説明する。通常、この種の潤滑油に

は無灰分散剤が配合されるが、本発明では、スラッシュ分散性を維持しつつ、さらには摩擦特性をも向上させる化合物としてコハク酸イミドの添加が好適であることが見出された。

コハク酸イミドの摩擦特性向上効果の理由については明確ではないが、次のように推察される。コハク酸イミドは摩擦面においてFMとの競争吸着を起こし、FMの吸着状態の制御を行ない、初期の μ_s (静摩擦係数)、 μ_0 (終摩擦係数)／ μ_d (動摩擦係数)を高めるが、結果として安定した摩擦特性を与えるものと考える。

このコハク酸イミドの化合物としては、次のようなものが例示される。即ち、下記一般式で表わされるモノおよびビスアルキルコハク酸イミド





(上式中、Rは分子量が約1000のオリゴマー残基を表し、nは4～6の整数を表す)やB遮蔽型コハク酸イミド等である。これらのうちでは、B遮蔽型コハク酸イミドが特に好ましい。

また、(iv)成分の添加量は1.00～10.00wt%であるのが好ましく、2.00～5.00wt%であるのがさらに好ましい。添加量が1.00wt%未満では劣化物の分散性が悪く、またFM吸着により μ_s が下がる。10.00wt%を超えるとFMの吸着妨害で μ_s/μ_d が下がり、摩擦特性が悪くなり、さらには耐摩耗性も悪くなる。

さらに、本発明の特徴である特定の金属清浄剤の配合について説明する。通常、この種の潤滑油には金属清浄剤が配合されるが、本発明では、清浄性を維持しつつ、さらには摩擦特性を向上させる組成物として過塩基性スルホネートの配合が好

適であることが見出された。

過塩基性スルホネートの摩擦特性向上効果の理由については明確ではないが、次のように推察される。スルホネートの中には中性および塩基性のものもあるが、過塩基性スルホネートはその強い塩基性によりFMの吸着状態を制御すると考えられ、 μ_d (動摩擦係数)を高める効果があり、さらには乗心地性(変速ショックの発生)の指標である μ_s (終摩擦係数)/ μ_d を低下させる効果がある。

過塩基性スルホネートの化合物としては、次のようなものが例示される。即ち、過塩基性マグネシウムスルホネート、過塩基性カルシウムスルホネートであげられる。ここで、過塩基性とはTBN(TOTAL BASE NUMBER)で300以上のものを示す。

(v)成分の添加量は0.05～1.00wt%、特に0.10～0.50wt%であるのが好ましい。0.05wt%未満では清浄性が悪く、1.00wt%を超えると耐摩耗性が悪くなる。また、上記特定の無灰分散剤および金属清浄剤を組合せ配合した場合、摩擦特性に

相乗効果が得られる。

本発明の潤滑油組成物において、前記した成分が添加される基油としては、当業界公知の鉱油、合成油が使用される。

鉱油としては、溶剤精製または水添精製による60ニュートラル油、100ニュートラル油、150ニュートラル油、300ニュートラル油、500ニュートラル油、およびこれらの基油からワックス分を除くことにより低温流動性を改善した低流動点基油などがあり、これらを単独または適当な割合で混合して用いる。

また合成油としては、ポリα-オレフィンオリゴマー、ジエステル、ポリオールエステル、ポリグリコールエステルなどがあり、これらの基油は通常、単独で使用されるが前記した鉱油と混合して使用することもできる。合成油と鉱油の混合割合は、例えば80:20～20:80である。

本発明において、前記した基油の粘度は、100℃において3～20cStのものが好ましい。

本発明の潤滑油組成物は、一級チオリン酸亜鉛、

二級チオリン酸亜鉛、アリルチオリン酸亜鉛等から選ばれる耐摩耗剤、特に好ましくは一級チオリン酸亜鉛、さらには粘度指数向上剤、酸化防止剤等を含有していてもよい。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に何等限定されるものではない。

〔実施例1～4/比較例1～4〕

下記第1表に示されるように、摩擦調整剤としてのFM(I), (II)および(III)成分(合計0.5wt%)を種々変更するとともに、表示した他の成分並びに共通成分として残量の基油(精製鉱油、4.0cSt, 100℃)を使用して試験油を調製した。

このようにして調整した試験油の摩擦特性を、オートマックス社(日本)製SAE No.2摩擦試験機を用いて測定した。

この試験は動的試験と静的試験とから成立って

おり、それぞれの試験において得られるトルクカーブからトルク値 T_d (動摩擦トルク)、 T_o (終摩擦トルク)、 T_s (静摩擦トルク)を求め、下式

(1)に基づいて、

$$T = n \cdot r \cdot \mu \cdot F \quad \dots (1)$$

$$\left| \begin{array}{l} T = \text{トルク} \\ n = \text{面数} \\ \mu = \text{摩擦係数} \\ F = \text{押付力} \end{array} \right|$$

それぞれ相当する摩擦係数 μ_d (動摩擦係数)、 μ_o (終摩擦係数)、 μ_s (静摩擦係数)を算出した。

結果を第1表にあわせて示す。

以下余白

第1表

組成 重 量 %	F M (I)	ジオレイルフォスフェートアミン塩	実施例				比較例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
	F M (II)	ジラウリルフォスフェート						0.40		0.40
	F M (III)	オレイルジエタノールアミン						0.05		0.05
	F M (IV)	オクタデカン二酸	0.35		0.35		0.35		0.35	
		ドデカン二酸						0.05		0.05
		* 1		0.20		0.20				
	耐摩耗剤	一級チオウム塩	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	金属清浄剤 (V)	過塩基性マグネシウムスルホネット	0.3	0.3	0.10	0.50	0.0	0.0	0.3	0.3
	無灰分散剤 (IV)	B 遠壁型コハク酸イミド	1.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0



で表わされる反応生成物

第1表(続)

			実験例				比較例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
結果	SAE No.2試験 500サイクル	μ_s	0.127	0.138	0.127	0.135	0.127	0.129	0.115	0.110
		μ_d	0.129	0.136	0.127	0.135	0.128	0.130	0.127	0.121
		μ_o / μ_d	1.023	1.051	1.055	1.022	1.094	1.062	0.976	0.959
		μ_s	0.134	0.145	0.133	0.141	0.115	0.116	0.129	0.118
		μ_d	0.134	0.143	0.132	0.138	0.140	0.140	0.132	0.124
		μ_o / μ_d	1.000	1.063	1.063	1.015	1.021	1.007	0.985	0.976
	経時変化に対する安定性		良好	良好	良好	良好	普通	普通	普通	普通
	SAE No.2試験 (5000サイクル後)	μ_s	0.138	0.146	0.136	0.140	0.120	0.118	0.132	0.123
		μ_d	0.135	0.143	0.134	0.139	0.141	0.140	0.133	0.126
		μ_o / μ_d	1.037	1.070	1.050	1.022	1.021	1.021	0.992	0.992
		μ_s	0.134	0.145	0.133	0.141	0.115	0.116	0.129	0.118
		μ_d	0.134	0.143	0.132	0.138	0.140	0.140	0.132	0.124
	120°C	μ_o / μ_d	1.000	1.063	1.063	1.015	1.021	1.007	0.985	0.976
		μ_s	0.132	0.138	0.130	0.134	0.113	0.112	0.127	0.115
		μ_d	0.133	0.142	0.131	0.138	0.138	0.137	0.127	0.120
	温度変化に対する安定性評価		良好							

第1表より、本発明のATF、即ち熱や酸化に対する安定性に優れ、かつ低温サイドで強い吸着活性を示すFM成分と、高温サイドで吸着活性を示すPM成分を適当量組合せさせて調合し、さらに特定の無灰分散剤および金属清浄剤を組合せ配合したATFは、SAE No.2試験機を用いた摩擦特性の試験において、経時変化が少なく摩擦係数が安定していること、また油温を変えて測定した時の摩擦係数も安定していることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明の潤滑油組成物は、摩擦係数の経時変化が少なく安定しており、かつ油温変化に対する摩擦係数の変化も小さいという優れた特性を有するものである。従って、特に自動車の自動変速機用潤滑油として極めて有用なもので、実車における変速ショック感応試験においてシフト時の変速ショックが抑えられ乗心地が極めて良好である。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 163/00

137:02

137:04

137:08

133:06

133:08

133:12

129:42

159:24

133:16)

C 10 N 10:04

30:06

40:04

40:08

⑦発明者 横原 忠守 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内